

0/520915

07.5.2004

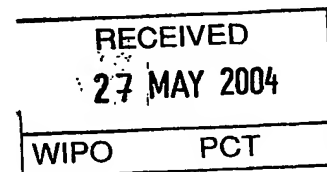
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月 2日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-403656  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-403656]



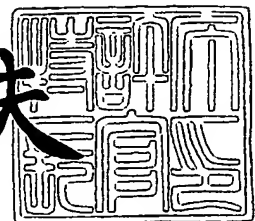
出願人 ソニー株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3026282

【書類名】 特許願  
【整理番号】 0390374907  
【提出日】 平成15年12月 2日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 4/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6丁目 7番 35号 ソニー株式会社内  
    【氏名】 水谷 聡  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6丁目 7番 35号 ソニー株式会社内  
    【氏名】 井上 弘  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6丁目 7番 35号 ソニー株式会社内  
    【氏名】 北 昭憲  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6丁目 7番 35号 ソニー株式会社内  
    【氏名】 西野 敬智  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1番地の 1 ソニー福島株式  
    会社内  
    【氏名】 谷崎 博章  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002185  
    【氏名又は名称】 ソニー株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100098785  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 藤島 洋一郎  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-131231  
    【出願日】 平成15年 5月 9日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 019482  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9708092

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

リチウム (Li) と金属間化合物を生成可能な 11 族から 15 族までの元素からなる群のうちの少なくとも 1 種と炭素 (C) とを含む反応相を有する負極材料であって、  
比表面積が  $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $70 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であることを特徴とする負極材料。

## 【請求項 2】

リチウム (Li) と金属間化合物を生成可能な 11 族から 15 族までの元素からなる群のうちの少なくとも 1 種と炭素 (C) とを含む反応相を有する負極材料であって、  
X 線光電子分光法により  $284.5 \text{ eV}$  よりも低い領域に炭素のピークが得られることを特徴とする負極材料。

## 【請求項 3】

リチウム (Li) と金属間化合物を生成可能な 11 族から 15 族までの元素からなる群のうちの少なくとも 1 種と炭素 (C) とを含む反応相を有する負極材料であって、  
前記リチウムと金属間化合物を生成可能な元素としてスズ (Sn) を含み、X 線光電子分光法により得られるスズ原子の  $3d_{5/2}$  軌道 ( $\text{Sn } 3d_{5/2}$ ) のピークと炭素原子の  $1s$  軌道 ( $\text{C } 1s$ ) のピークとのエネルギー差が  $200.1 \text{ eV}$  よりも大きいことを特徴とする負極材料。

## 【請求項 4】

比表面積が  $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $70 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載の負極材料。

## 【請求項 5】

X 線回折により  $0.5^\circ$  以上の半値幅を有する回折ピークが得られることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極材料。

## 【請求項 6】

スズ (Sn) と、ニッケル (Ni), 銅 (Cu), 鉄 (Fe), コバルト (Co), マンガン (Mn), 亜鉛 (Zn), インジウム (In) および銀 (Ag) からなる群のうちの少なくとも 1 種とを含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極材料。

## 【請求項 7】

スズ (Sn) と、亜鉛 (Zn), インジウム (In) および銀 (Ag) からなる群のうちの少なくとも 1 種と、ニッケル (Ni), 銅 (Cu), 鉄 (Fe), コバルト (Co) およびマンガン (Mn) からなる群のうちの少なくとも 1 種とを含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極材料。

## 【請求項 8】

炭素の割合が、2 重量% 以上 50 重量% 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極材料。

## 【請求項 9】

メジアン径が、 $50 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極材料。

## 【請求項 10】

更に、長周期型周期表における 4 族から 6 族の元素からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極材料。

## 【請求項 11】

前記反応相の平均結晶粒径が、 $10 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極材料。

## 【請求項 12】

メカニカルアロイング法により合成されたことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極材料。

## 【請求項 13】

リチウム (Li) と金属間化合物を生成可能な 11 族から 15 族までの元素からなる群

のうちの少なくとも1種と炭素(C)とを含む反応相を有する負極材料の製造方法であって、

リチウムと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素とをメカニカルアロイング法により合金化する工程を含むことを特徴とする負極材料の製造方法。

【請求項14】

前記合金化する工程は、炭素以外の構成元素の少なくとも2種以上を含む合金と炭素とをメカニカルアロイング法により合金化することを特徴とする請求項13記載の負極材料の製造方法。

【請求項15】

前記炭素の原料として、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイト、熱分解炭素類、コークス、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、活性炭およびカーボンブラックからなる群のうちの少なくとも1種を用いることを特徴とする請求項13記載の負極材料の製造方法。

【請求項16】

前記炭素の原料として、繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状の炭素質材料からなる群のうちの少なくとも1種を用いることを特徴とする請求項13記載の負極材料の製造方法。

【請求項17】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、リチウム(Li)と金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素(C)とを含む反応相を有する負極材料を含み、

前記負極材料は、比表面積が $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電池。

【請求項18】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、リチウム(Li)と金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素(C)とを含む反応相を有する負極材料を含み、

前記負極材料は、X線光電子分光法により $284.5\text{ eV}$ よりも低い領域に炭素のピークが得られる

ことを特徴とする電池。

【請求項19】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、リチウムと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素(C)とを含む反応相を有する負極材料を含み、

前記負極材料は、前記リチウムと金属間化合物を生成可能な元素としてスズ(Sn)を含み、X線光電子分光法により得られるスズ原子の $3d_{5/2}$ 軌道( $\text{Sn } 3d_{5/2}$ )のピークと炭素原子の $1s$ 軌道( $\text{C } 1s$ )のピークとのエネルギー差が $200.1\text{ eV}$ よりも大きい

ことを特徴とする電池。

【請求項20】

前記負極材料の比表面積は $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項18または請求項19記載の電池。

【請求項21】

前記負極材料は、X線回折により $0.5^\circ$ 以上の半値幅を有する回折ピークが得られることを特徴とする請求項17から請求項19のいずれか1項に記載の電池。

【請求項22】

前記負極材料は、スズ(Sn)と、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)および銀(Ag)

からなる群のうちの少なくとも1種とを含むことを特徴とする請求項17から請求項19のいずれか1項に記載の電池。

【請求項23】

前記負極材料は、スズ (S n) と、亜鉛 (Z n) , インジウム (I n) および銀 (A g) からなる群のうちの少なくとも1種と、ニッケル (N i) , 銅 (C u) , 鉄 (F e) , コバルト (C o) およびマンガン (M n) からなる群のうちの少なくとも1種とを含むことを特徴とする請求項17から請求項19のいずれか1項に記載の電池。

【請求項24】

前記負極材料は、炭素の割合が、2重量%以上50重量%以下であることを特徴とする請求項17から請求項19のいずれか1項に記載の電池。

【請求項25】

前記負極材料は、メジアン径が50  $\mu$  m以下であることを特徴とする請求項17から請求項19のいずれか1項に記載の電池。

【請求項26】

前記負極材料は、更に、長周期型周期表における4族から6族の元素からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項17から請求項19のいずれか1項に記載の電池。

【請求項27】

前記反応相の平均結晶粒径が、10  $\mu$  m以下であることを特徴とする請求項17から請求項19のいずれか1項に記載の電池。

【請求項28】

前記負極材料は、メカニカルアロイング法により合成されたことを特徴とする請求項17から請求項19のいずれか1項に記載の電池。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】負極材料およびその製造方法並びに電池

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム(Li)と金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素(C)とを含む反応相を有する負極材料およびその製造方法並びに電池に関する。

## 【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型VTR(ビデオテープレコーダ)、携帯電話あるいはノート型パーソナルコンピュータなどのポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。それに伴い、これらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池についてはキーデバイスとして、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、その改良に関する検討が各方面で行われている。

【0003】

このリチウムイオン二次電池の負極材料には、従来より、比較的高容量を示し良好なサイクル特性を有する難黒鉛化炭素や黒鉛等の炭素質材料が広く用いられている。しかし、近年の高容量化に伴い、負極材料の更なる高容量化が課題となっている。

【0004】

これまで、炭素化原料と作製条件とを選ぶことにより得られた炭素質材料を用いた負極で高容量を達成したとの報告もあるが(特許文献1参照)、この炭素質材料を用いた負極の放電電位はリチウムに対して0.8V~1.0Vであるので、電池放電電圧は低くエネルギー密度では大きな向上が見込めなかった。更に、充放電曲線形状にヒステリシスが大きく、各充放電サイクルでのエネルギー効率が低いという欠点があった。

【0005】

一方、炭素質材料を上回る高容量を実現可能な負極材料として、ある種の金属がリチウムと電気化学的に合金化し、これが可逆的に生成・分解することを応用した材料が広く研究されてきた。例えば、Li-Al合金が広く研究され、特許文献2にはSi合金が報告されている。しかし、これらの合金は、充放電に伴って膨張収縮し、充放電を繰り返すたびに微粉化するので、サイクル特性が極めて悪いという大きな問題があった。

【0006】

そこで、サイクル特性を改善するために、合金の表面を導電性の高い材料で被覆することが検討されている。例えば、特許文献3~5では、合金を導電性材料を溶解した有機溶媒中に浸漬したり、あるいはハイブリタイゼーション等のメカノケミカル反応を用いて導電性材料を合金表面に被覆することが検討されている。

【特許文献1】特開平8-315825号公報

【特許文献2】米国特許第4950566号明細書

【特許文献3】特開2000-173669号公報

【特許文献4】特開2000-173670号公報

【特許文献5】特開2001-68096号公報

【非特許文献1】ディ・ブリッグズ(D. Briggs)およびエム・ピー・シーア(M. P. Seah)編、オージェ・アンド・X-ray・フォトエレクトロン・スペクトロスコピー(Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy)、「プラクティカル・サーフェス・アナリシス(Practical Surface Analysis)」,第2版,ジョンワイリー&ソンス社(John Wiley & Sons),1990年

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、この場合においても、サイクル特性改善の効果は十分とは言えず、合金の持つ容量を十分に活かしてないのが実状である。

**【0008】**

本発明は、かかる問題に鑑みてなされたもので、その目的は、高容量を得ることができると共にサイクル特性を向上させることができる負極材料およびその製造方法、並びに電池を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0009】**

本発明による第1の負極材料は、リチウムと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素とを含む反応相を有するものであって、比表面積が $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものである。

**【0010】**

本発明による第2の負極材料は、リチウムと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素とを含む反応相を有するものであって、X線光電子分光法により $284.5\text{ eV}$ よりも低い領域に炭素のピークが得られるものである。

**【0011】**

本発明による第3の負極材料は、リチウムと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素とを含む反応相を有するものであって、リチウムと金属間化合物を生成可能な元素としてスズ ( $\text{Sn}$ ) を含み、X線光電子分光法により得られるスズ原子の $3d_{5/2}$  軌道 ( $\text{Sn } 3d_{5/2}$ ) のピークと炭素原子の $1s$  軌道 ( $\text{C } 1s$ ) のピークとのエネルギー差が $200.1\text{ eV}$ よりも大きいものである。

**【0012】**

本発明による負極材料の製造方法は、リチウムと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素とを含む反応相を有する負極材料を製造するものであって、リチウムと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素とをメカニカルアロイング法により合金化する工程を含むものである。

**【0013】**

本発明による第1の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極はリチウムと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素とを含む反応相を有する負極材料を含み、負極材料は比表面積が $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものである。

**【0014】**

本発明による第2の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極はリチウムと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素とを含む反応相を有する負極材料を含み、負極材料は、X線光電子分光法により $284.5\text{ eV}$ よりも低い領域に炭素のピークが得られるものである。

**【0015】**

本発明による第3の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極はリチウムと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素とを含む反応相を有する負極材料を含み、負極材料はリチウムと金属間化合物を生成可能な元素としてスズ ( $\text{Sn}$ ) を含み、X線光電子分光法により得られるスズ原子の $3d_{5/2}$  軌道 ( $\text{Sn } 3d_{5/2}$ ) のピークと炭素原子の $1s$  軌道 ( $\text{C } 1s$ ) のピークとのエネルギー差が $200.1\text{ eV}$ よりも大きいものである。

**【発明の効果】****【0016】**

本発明の第1の負極材料によれば、比表面積を $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とするようにしたので、電解質に対して良好な接触性および反応性を確保することができる。

## 【0017】

また、本発明の第2または第3の負極材料によれば、XPSにより284.5 eVよりも低い領域に炭素のピークが得られるように、または、リチウムと金属間化合物を生成可能な元素としてスズを含み、XPSにより得られるスズ原子の $3d_{5/2}$ 軌道( $Sn\ 3d_{5/2}$ )のピークと炭素原子の1s軌道( $C\ 1s$ )のピークとのエネルギー差が200.1 eVよりも大きくなるようにしたので、充放電に伴うリチウムと金属間化合物を生成可能な元素の凝集あるいは結晶化を抑制することができる。

## 【0018】

更に、本発明の負極材料の製造方法によれば、上記リチウムと金属間化合物を生成可能な元素からなる群のうちの少なくとも1種と炭素とをメカニカルアロイング法により合金化するようにしたので、本発明の第1から第3の負極材料を容易に製造することができる。

## 【0019】

本発明の第1ないし第3の電池によれば、本発明の第1から第3の負極材料を用いるようにしたので、高容量を得ることができると共に充放電効率およびサイクル特性を向上させることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

## 【0021】

本発明の一実施の形態に係る負極材料は、リチウムと反応可能な反応相を有しており、負極活物質として機能するようになっている。反応相はリチウムと金属間化合物を生成可能な長周期型周期表における11族から15族までの元素(以下、リチウム活性元素という)からなる群のうちの少なくとも1種を含んでいる。中でも、ケイ素、スズまたはこれらの両方を含むことが好ましい。ケイ素およびスズは単位重量あたりのリチウムとの反応量が高いためである。また、この場合、ケイ素またはスズに加えて、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、インジウム(In)、亜鉛(Zn)および銀(Ag)からなる群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましく、亜鉛、インジウムおよび銀からなる群のうちの少なくとも1種と、ニッケル、銅、鉄、コバルトおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも1種とを含むことも好ましい。ケイ素またはスズのみではサイクル特性が低下してしまうおそれがあるからである。なお、これらの金属元素は、ケイ素またはスズとの化合物として存在していてもよく、混合物として存在していてもよい。

## 【0022】

反応相は、また、炭素を含んでいる。炭素を含むことにより低結晶あるいは非晶質となり、リチウムが円滑に吸蔵および離脱されると共に、電解質との反応性が低減されるからである。反応相は、更に、長周期型周期表における4族から6族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。これによりリチウム活性元素がサイクル後に凝集もしくは結晶化してしまうことをより効果的に抑制することができるからである。

## 【0023】

この反応相は、例えば、特定X線としてCu K $\alpha$ 線を用い、挿引速度を1°/minとしたX線回折により得られる回折ピークの半値幅が回折角 $2\theta$ で0.5°以上であることが好ましい。0.5°未満であると、炭素の作用が十分に発揮されない場合があるからである。

## 【0024】

特に、半値幅は1°以上であればより好ましく、5°以上であれば更に好ましい。更に、反応相の平均結晶粒径は10  $\mu m$ 以下であることが好ましく、1  $\mu m$ 以下であればより好ましく、100 nm以下であれば更に好ましい。反応相をより低結晶化、更には非晶質化することができ、上記炭素の作用を十分に得ることができるからである。

## 【0025】



なお、X線回折分析における反応相に対応する回折ピークは、リチウムと反応相との電気化学的反応の前後においてX線回折チャートを比較することにより容易に特定することができ、電気化学的反応後に変化した回折ピークがこれに該当する。この反応相に対応する回折ピークは、回折角  $2\theta$  が  $30^\circ \sim 60^\circ$  の範囲内に見られることが多い。平均結晶粒径は、透過型電子顕微鏡により負極材料の結晶組織を観察することによって調べることができる。

#### 【0026】

反応相中の炭素はリチウム活性元素の間に存在し、反応相に含まれる金属元素あるいは半金属元素と結合していることが好ましい。充放電に伴いリチウム活性元素は凝集あるいは結晶化し、これがサイクル特性を劣化させる原因と考えられるが、このように結合することにより、この充放電に伴うリチウム活性元素の凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。これに対して、炭素が他の元素と結合せずに単にリチウム活性元素間に存在しているだけでは、充放電に伴うリチウム活性元素の凝集あるいは結晶化を抑制することは難しい。

#### 【0027】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) がある。XPSとは、具体的には、軟X線 (市販の装置では  $\text{Al-K}\alpha$  線か、 $\text{Mg-K}\alpha$  線を用いる) を試料表面に照射し、試料表面から飛び出してくる光電子の運動エネルギーを測定することによって、試料表面から数 nm の領域の元素組成、および元素の結合状態を調べる方法である。以下、その詳細を説明する。

#### 【0028】

各元素の内殻軌道電子の束縛エネルギーは、第1近似的には、元素上の負の電荷密度と相関して変化する。例えば、所定の炭素元素A上の電荷密度が近傍に存在する元素との相互作用によって減少したとする。この場合、2p電子などの外殻電子が減少した状態であるから、炭素元素Aの1s電子は炭素元素Aの殻からより強く束縛力を受けることになる。このように元素上の電荷密度が減少した場合には、束縛エネルギーの高い側にピークがシフトする。つまり、束縛エネルギー値はその元素の電子状態 (結合状態) を反映したものである。例えば、グラファイトのピーク位置は、金原子の4f軌道 ( $\text{Au } 4f$ ) のピークが  $84.0 \text{ eV}$  に得られるようにエネルギー較正された装置において、 $284.5 \text{ eV}$  に現れる。

#### 【0029】

炭素が他の元素と結合している場合、負極材料に対してXPSを行うと、 $284.5 \text{ eV}$  よりも低い領域に炭素のピークが得られる。グラファイトにおける炭素の電荷密度と比較して、周りの元素との相互作用によって電荷密度が増加しているからである。なお、一般的には、炭素近傍に他の元素が存在して電荷密度が高くなる場合、つまり炭素が他の元素と炭化物 (カーバイド) を形成する場合にのみ、 $284.5 \text{ eV}$  よりも低い領域にピークが現れることが知られている。例えば、炭化チタン ( $\text{TiC}$ ) では  $281.5 \text{ eV}$  に、炭化バリウム ( $\text{Ba}_2\text{C}$ ) では  $283.5 \text{ eV}$  に、 $(\text{CH}_2)_n$  では  $284.8 \text{ eV}$  に、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) では  $289.4 \text{ eV}$  に、 $\text{CF}_2\text{CF}_2$  では  $292.6 \text{ eV}$  にそれぞれピークが現れることが知られている。

#### 【0030】

また、リチウム活性元素としてスズが含まれている場合には、負極材料に対してXPSにより得られるスズ原子の  $3d_{5/2}$  軌道 ( $\text{Sn } 3d_{5/2}$ ) のピークと炭素原子の1s軌道 ( $\text{C } 1s$ ) のピークとのエネルギー差は  $200.1 \text{ eV}$  よりも大きくなる。この理由は次に説明する通りである。金属状態の  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  ピーク位置は  $484.92 \text{ eV}$  と  $484.87 \text{ eV}$  とがあると報告されている (例えば、非特許文献2参照)。合金状態の  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  ピーク位置も金属状態と同一であると考えられる。一方、炭素原子の1s軌道 ( $\text{C } 1s$ ) については、グラファイトのピーク位置が  $284.5 \text{ eV}$ 、表面汚染炭素のピーク位置が  $284.8 \text{ eV}$  である。単純に合金とグラファイトとを混合した物質を測定した場合の  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  と  $\text{C } 1s$  との2つのピーク間隔は  $484.9 \text{ eV}$  (金属スズのピーク位

置)  $-284.8 \text{ eV}$  (グラファイトのピーク位置)  $= 200.1 \text{ eV}$  である。よって、炭素と他の元素の間に相互作用がある場合には、ピーク間隔は  $200.1 \text{ eV}$  よりも大きくなる。

#### 【0031】

すなわち、XPSにより得られる負極材料中の炭素のピーク位置は、 $284.5 \text{ eV}$  よりも低いことが好ましい。また、リチウム活性元素としてスズを含む場合には、XPSにより得られる  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  のピークと  $\text{C } 1s$  のピークとのエネルギー差は  $200.1 \text{ eV}$  よりも大きいことが好ましい。更に、 $200.4 \text{ eV}$  よりも大きく、 $200.5 \text{ eV}$  以上  $202.4 \text{ eV}$  以下であればより好ましい。リチウム活性元素の凝集あるいは結晶化を著しく抑制することができるからである。

#### 【0032】

なお、負極材料のXPS測定を行う前には、負極材料を両面粘着テープあるいはインジウム金属などを用いて固定する。そのうち、表面が表面汚染炭素で覆われている場合には、XPS装置に付属のアルゴンイオン銃で表面を軽くスパッタすることが好ましい。また、測定対象の負極材料が後述のように電池の負極中に存在する場合には、電池を解体して負極を取り出した後、ジメチルカーボネートなどの揮発性溶媒で洗浄する。負極の表面に存在する揮発性の低い溶媒と電解質塩とを除去するためである。このサンプリングは不活性雰囲気下で行うことが望ましい。

#### 【0033】

また、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、 $\text{C } 1s$  のピークを用いる。通常物質表面には表面汚染炭素が存在し、これをエネルギー基準とする。本実施の形態では、例えば、表面汚染炭素のピーク位置を  $284.8 \text{ eV}$  とする。このXPS測定により  $\text{C } 1s$  のピークの波形は、表面汚染炭素のピークと組成中の炭素のピークとの和で得られる。よって、この波形を解析することにより、組成中の炭素のピークが得られる。波形解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置を  $284.8 \text{ eV}$  とする。また、波形解析には市販のソフトウェアを用いることができる。スズを含む場合には、 $\text{Sn } 3d_{5/2}$  のピークをエネルギー基準として用いてもよい。この場合、ピーク位置を  $484.9 \text{ eV}$  としてエネルギー補正を行う。

#### 【0034】

また、この負極材料は、炭素の割合が2重量%以上であることが好ましく、5重量%以上であればより好ましい。炭素が少ないと十分に微細な結晶組織が得られないおそれがあるからである。また、炭素の割合は、50重量%以下であることが好ましく、40重量%以下であればより好ましく、25重量%以下であれば更に好ましい。炭素が多いと十分な容量を得ることが難しいからである。

#### 【0035】

また、負極材料の比表面積は、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることが好ましい。比表面積が小さいと電解質などと十分に接触せず、逆に、大きいと電解質などとの反応性が大きくなり、電解質が分解してしまうおそれがあるからである。なお、比表面積はBET (Brunauer Emmett Teller) 法により求めることができる。

#### 【0036】

更に、負極材料のメジアン径は、 $50 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $30 \mu\text{m}$  以下であればより好ましく、 $20 \mu\text{m}$  以下であれば更に好しく、 $5 \mu\text{m}$  以下であれば最も好ましい。また、負極材料のメジアン径は  $100 \text{ nm}$  以上であることが好ましい。このような範囲内において電極の局所的な膨張を効果的に抑制することができるからである。なお、メジアン径は、例えば、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定することができる。

#### 【0037】

このような負極材料は、例えば、次のようにして製造することができる。

#### 【0038】

まず、負極材料の構成元素の原料を用意する。炭素の原料としては、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイト、熱分解炭素類、コークス、ガラス状炭素類、有機高分子化合

物焼成体、活性炭およびカーボンブラックなどの炭素質材料のいずれか1種または2種以上を用いることができる。これら炭素質材料の形状は繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状のいずれであってもよい。

#### 【0039】

炭素以外の構成元素の原料としては、その各元素の粉末または塊を用いてもよく、これら粉末または塊を混合したのち、電気炉、高周波誘導炉あるいはアーク溶解炉などにより溶解しその後凝固させたり、ガスアトマイズあるいは水アトマイズなどの各種アトマイズ法、または各種ロール法により上記各元素の2種以上を合金化した合金を用いてもよい。但し、合金を用いた方が、低結晶化が容易であり、反応時間の短縮も図ることができるので好ましい。合金は粉末でも塊であってもよい。

#### 【0040】

次いで、これら原料に対してメカニカルアロイングを行い、リチウム活性元素の少なくとも1種と炭素とを合金化する。このメカニカルアロイングには、例えば、遊星ボールミル装置や図1に示したような装置を用いることができる。

#### 【0041】

図1に示したメディア攪拌型メカニカルアロイング装置は、粉碎タンク11に、粉碎球20および不活性ガス（図示せず）と共に原料を供給し、アジテーターアーム12Aが取り付けられた回転可能な攪拌軸12で攪拌することにより、原料を粉碎および混合しつつ、合金化して合金粉末を作製するものである。粉碎タンク11は、原料等を収容する収容部11Aと、収容部11Aの上部に取り付けられた蓋11Bとを有しており、攪拌軸12は、ガスシール13を介して、この蓋11Bを貫通するように設けられている。蓋11Bには、また、供給口14、15が設けられており、供給口14から原料および粉碎球20が、供給口15から不活性ガスが粉碎タンク11内にそれぞれ供給されるようになっている。収容部11Aの側壁は、粉碎タンク11内を所望の温度に加熱あるいは冷却するための媒体が循環するジャケット16が設けられている。ジャケット16を循環する媒体は供給管17からジャケット16に供給され、排出管18からジャケット16の外部に排出されるようになっている。収容部11Aの底部には、排出スクリーン19が設けられており、この排出スクリーン19により、作製された合金粉末と粉碎球20とが分離され、粉碎球20が粉碎タンク11内に残され、合金粉末のみが粉碎タンク11から排出されるようになっている。

#### 【0042】

以上の工程により本実施の形態の負極材料が得られる。

#### 【0043】

このような負極材料は例えば次のようにして電池に用いられる。

#### 【0044】

図2は、本実施の形態に係る負極材料を用いた二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池はいわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶31の内部に、帯状の正極41と帯状の負極42とがセパレータ43を介して巻回された巻回電極体40を有している。電池缶31は、例えばニッケルのめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶31の内部には、液状の電解質である電解液が注入され、セパレータ43に含浸されている。また、巻回電極体40を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板32、33がそれぞれ配置されている。

#### 【0045】

電池缶31の開放端部には、電池蓋34と、この電池蓋34の内側に設けられた安全弁機構35および熱感抵抗素子（Positive Temperature Coefficient；PTC素子）36とが、ガスケット37を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶31の内部は密閉されている。電池蓋34は、例えば、電池缶31と同様の材料により構成されている。安全弁機構35は、熱感抵抗素子36を介して電池蓋34と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板35Aが反転して電池蓋34と巻回電極体40との電氣的接続を切断するよう

になっている。熱感抵抗素 36 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット 37 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

#### 【0046】

巻回電極体 40 は、例えば、センターピン 44 を中心に巻回されている。巻回電極体 40 の正極 41 にはアルミニウム (A1) などよりなる正極リード 45 が接続されており、負極 42 にはニッケルなどよりなる負極リード 46 が接続されている。正極リード 45 は安全弁機構 35 に溶接されることにより電池蓋 34 と電氣的に接続されており、負極リード 46 は電池缶 31 に溶接され電氣的に接続されている。

#### 【0047】

正極 41 は、例えば、図示しないが、対向する一対の面を有する正極集電体の両面あるいは片面に正極合剤層が設けられた構造を有している。正極集電体は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層は、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいてもよい。

#### 【0048】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、硫化チタン ( $TiS_2$ )、硫化モリブデン ( $MoS_2$ )、セレン化ニオブ ( $NbSe_2$ ) あるいは酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) などのリチウムを含有しない金属硫化物あるいは金属酸化物などが挙げられる。また、 $Li_xMO_2$  (式中、M は一種以上の遷移金属を表し、 $x$  は電池の充放電状態によって異なり、通常  $0.05 \leq x \leq 1.10$  である) を主体とするリチウム複合酸化物なども挙げられる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属 M としては、コバルト、ニッケル、マンガン等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$  (式中、 $x$ 、 $y$  は電池の充放電状態によって異なり、通常  $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$  である)、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物等を挙げることができる。

#### 【0049】

負極 42 は、図示しないが、例えば、正極 41 と同様に、対向する一対の面を有する負極集電体の両面あるいは片面に負極合剤層が設けられた構造を有している。負極集電体は、例えば、銅箔などの金属箔により構成されている。

#### 【0050】

負極合剤層は、例えば、本実施の形態に係る負極材料を含み、必要に応じてポリフッ化ビニリデンなどの結着剤と共に構成されている。このように本実施の形態に係る負極材料を含むことにより、この二次電池では、高容量が得られると共に、充放電効率とサイクル特性とを向上させることができるようになっている。負極合剤層は、また、本実施の形態に係る負極材料に加えて他の負極活物質、または導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。他の負極活物質としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素質材料が挙げられる。この炭素質材料は、充放電サイクル特性を向上させることができると共に、導電剤としても機能するので好ましい。炭素質材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、活性炭あるいはカーボンブラック類などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子化合物を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。これらの炭素質材料の形状は、繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状のいずれでもよい。

#### 【0051】

この炭素質材料の割合は、本実施の形態の負極材料に対して、1 重量%~95 重量%の範囲内であることが好ましい。炭素質材料が少ないと負極 34 の導電率が低下し、多いと電池容量が低下してしまうからである。

#### 【0052】

セパレータ 43 は、正極 41 と負極 42 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 43 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

#### 【0053】

セパレータ 43 に含浸された電解液は、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステルあるいはプロピオン酸エステルなどが挙げられる。溶媒は、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0054】

電解質塩としては例えばリチウム塩が挙げられ、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$  あるいは  $\text{LiBr}$  などが挙げられる。

#### 【0055】

なお、電解液に代えて、ゲル状電解質あるいは固体電解質を用いてもよい。ゲル状電解質は、例えば、高分子化合物に電解液を保持させたものである。電解液（すなわち、溶媒および電解質塩等）については、上述のとおりである。高分子化合物としては、例えば、電解液を吸収してゲル化するものであればよく、そのような高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンあるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリアクリロニトリルなどが挙げられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ素系高分子化合物が望ましい。

#### 【0056】

固体電解質には、例えば、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質のいずれも用いることができる。無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはヨウ化リチウムを含むものなどが挙げられる。高分子固体電解質は、主に、電解質塩と電解質塩を溶解する高分子化合物とからなるものである。高分子固体電解質の高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または共重合させて用いることができる。なお、このような固体電解質を用いる場合には、セパレータ 35 は除去してもよい。

#### 【0057】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 41 からリチウムイオンが放出され、電解質を介して負極 42 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 42 からリチウムイオンが放出され、電解質を介して正極 41 に吸蔵される。ここでは、負極 42 がリチウム活性元素の少なくとも 1 種と炭素とを含む反応相を有し、かつ上述した特性を有する負極材料を含んでいるので、リチウムが円滑に吸蔵および離脱される共に、電解質との反応が抑制される。また、電解質に対して良好な接触性および反応性が確保される。更には、充電放電に伴うリチウム活性元素の凝集あるいは結晶化が抑制される。

#### 【0058】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

#### 【0059】

まず、例えば、正極材料と必要に応じて導電剤および結着剤とを混合して正極合剤を調

製し、N-メチルピロリドンの混合溶剤に分散させて正極合剤スラリーを作製する。次いで、この正極合剤スラリーを正極集電体に塗布し乾燥させ圧縮して正極合剤層を形成し、正極41を作製する。続いて、正極41に正極リード45を溶接する。

#### 【0060】

また、例えば、本実施の形態に係る負極材料と必要に応じて結着剤とを混合して負極合剤を調製し、N-メチルピロリドンの混合溶剤に分散させて負極合剤スラリーを作製する。次いで、この負極合剤スラリーを負極集電体に塗布し乾燥させ圧縮して負極合剤層を形成し、負極42を作製する。続いて、負極42に負極リード46を溶接する。

#### 【0061】

そののち、正極41と負極42とをセパレータ43を介して巻回し、正極リード45の先端部を安全弁機構35に溶接すると共に、負極リード46の先端部を電池缶31に溶接して、巻回した正極41および負極42を一对の絶縁板32, 33で挟み電池缶31の内部に収納する。次いで、電解液を電池缶31の内部に注入する。そののち、電池缶31の開口端部に電池蓋34, 安全弁機構35および熱感抵抗素子36をガスカート37を介してかしめることにより固定する。これにより、図2に示した二次電池が完成する。

#### 【0062】

このように本実施の形態の負極材料によれば、比表面積を $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下とするようにしたので、電解質に対して良好な接触性および反応性を確保することができる。

#### 【0063】

また、XPSにより $284.5 \text{ eV}$ よりも低い領域に炭素のピークが得られるように、または、リチウム活性元素としてスズを含み、XPSにより得られる $\text{Sn } 3d_{5/2}$ のピークと $\text{C } 1s$ のピークとのエネルギー差が $200.1 \text{ eV}$ よりも大きくなるようにしたので、充放電に伴うリチウム活性元素の凝集あるいは結晶化を抑制することができる。

#### 【0064】

また、本実施の形態に係る電池によれば、本発明の負極材料を用いるようにしたので、高容量を得ることができると共に、充放電効率およびサイクル特性を向上させることができる。

#### 【0065】

更に、本実施の形態に係る負極材料の製造方法によれば、リチウム活性元素の少なくとも1種と炭素とをメカニカルアロイング法により合金化するようにしたので、本実施の形態に係る負極材料を容易に製造することができる。

#### 【0066】

なお、本実施の形態に係る負極材料はメカニカルアロイング法以外の他の方法、例えばアトマイズ法あるいはロール法などの溶融法によっても製造することができる。

#### 【実施例】

#### 【0067】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

#### 【0068】

(炭素の添加効果の確認実験；実施例1-1～1-42)

実施例1-1～1-21として、比表面積およびメジアン径が表1-1ないし表1-4に示した値の実施の形態において説明した負極材料を作製した。その際、炭素以外の構成元素の種類およびその割合と負極材料中の炭素の割合とを、実施例1-1～1-21で表1-1ないし表1-4に示したように変化させた。なお、表1-6, 1-7における結晶粒径のバー(一)は、結晶粒径が小さすぎて確認できなかったことを表している。また、実施例1-1～1-21に対する比較例1-1～1-7として、組成、比表面積およびメジアン径を表1-5に示したように変えたことを除き、他は実施例1-1～1-21と同様にして負極材料を作製した。更に、実施例1-22～1-42として、比表面積、反応相の結晶粒径およびメジアン径が表1-6または表1-7に示した値の実施の形態において説明した負極材料を作製した。その際、炭素以外の構成元素の種類およびその割合と負

極材料中の炭素の割合を、表 1-6 または表 1-7 に示したように変化させた。加えて、実施例 1-22~1-42 に対する比較例 1-8~1-15 として、組成、比表面積、反応相の結晶粒径およびメジアン径を表 1-8 に示したように変えたことを除き、他は実施例 1-22~1-42 と同様にして負極材料を作製した。具体的には、まず、図 1 に示したメディア攪拌型メカニカルアロイング装置（三井鉱山株式会社製）に、炭素以外の他の構成元素の原料として他の構成元素を合金化した合金粉末と、炭素の原料としてグラファイトの粉末とを合計で 1 kg となるように投入した。次いで、粉碎球 20 である直径約 9 mm の硬質クロム鋼玉約 18 kg を更に投入した後、粉碎タンク 11 の内部を不活性ガスであるアルゴンで置換した。続いて、攪拌軸 12 を毎分 250 回転の回転速度で 10 時間運転したのち 10 分間休止した。この操作を運転時間の合計が 20 時間となるまで繰り返した。続いて、粉碎タンク 11 を室温まで冷却したのち、粉碎タンク 11 から合成された粉末を取り出し、200 メッシュのふるいにより粗粉を取り除いた。これにより、実施例 1-1~1-42 および比較例 1-1~1-15 の負極材料を得た。

【0069】

【表 1-1】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	メジアン径 (μm)	半値幅 (°)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)				
	種類	割合 (重量%)					
実施例 1-1	Co Sn	39.8 59.7	0.5	2.0	2	5	72
実施例 1-2	Zn Sn	33.6 46.4	20	2.0	2	5	88
実施例 1-3	Fe Sn	25.6 54.4	20	2.0	2	5	87
実施例 1-4	Cu Sn	36 44	20	2.0	2	5	89
実施例 1-5	Ni Sn	25.6 54.4	20	2.0	2	5	91
実施例 1-6	Mn Sn	24 56	20	2.0	2	5	88
実施例 1-7	Ag Sn	33.6 46.4	20	2.0	2	5	89

【0070】



【表 1-2】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	メジアン径 (μm)	半値幅 (°)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)				
	種類	割合 (重量%)					
実施例 1-8	Co Sn Ge	32 46.4 1.6	20	2.0	2	5	91
実施例 1-9	Co Sn Bi	32 46.4 1.6	20	2.0	2	5	91
実施例 1-10	Co Sn Sb	32 46.4 1.6	20	2.0	2	5	92
実施例 1-11	Co Sn Zn	32 46.4 1.6	20	2.0	2	5	91
実施例 1-12	Co Sn Fe	32 46.4 1.6	20	2.0	2	5	91
実施例 1-13	Co Sn Cu	32 46.4 1.6	20	2.0	2	5	89
実施例 1-14	Co Sn Ni	32 46.4 1.6	20	2.0	2	5	89
実施例 1-15	Co Sn Cr	32 46.4 1.6	20	2.0	2	5	89

【0071】



【表 1-3】

	組成			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	半値幅 ( $^{\circ}$ )	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)				
	種類	割合 (重量%)					
実施例 1-16	Co	30.26	11	2.0	2	5	92
	Sn	53.4					
	In	5.34					
実施例 1-17	Co	30.26	11	2.0	2	5	93
	Sn	53.4					
	Ag	5.34					
実施例 1-18	Co	30.26	11	2.0	2	5	91
	Sn	53.4					
	Zn	5.34					
実施例 1-19	Co	30.26	11	2.0	2	5	91
	Sn	53.4					
	In	5.34					

【0072】

【表 1-4】

	組成			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	半値幅 ( $^{\circ}$ )	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)				
	種類	割合 (重量%)					
実施例 1-20	Co	28.48	11	2.0	2	5	93
	Sn	51.62					
	In	4.45					
	Zn	4.45					
実施例 1-21	Co	28.48	11	2.0	2	5	94
	Sn	51.62					
	Ag	4.45					
	Zn	4.45					

【0073】

【表 1-5】

	組成			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	半値幅 ( $^{\circ}$ )	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)				
	種類	割合 (重量%)					
比較例 1-1	Co Sn	40 60	0	2.0	2	5	15
比較例 1-2	Zn Sn	42 58	0	2.0	2	5	20
比較例 1-3	Fe Sn	32 68	0	2.0	2	5	23
比較例 1-4	Cu Sn	45 55	0	2.0	2	5	25
比較例 1-5	Ni Sn	32 68	0	2.0	2	5	18
比較例 1-6	Mn Sn	30 70	0	2.0	2	5	20
比較例 1-7	Ag Sn	42 58	0	2.0	2	5	25

【0074】

【表 1-6】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	反応相の 結晶粒径 (nm)	メソアン径 (μm)	半値幅 (°)	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 1-22	Cu Sn	36 54	10	1.5	—	1	5.2	283.8	201.1	90
実施例 1-23	Fe Sn	36 54	10	1.4	—	1	6.2	283.8	201.1	89
実施例 1-24	Co Sn	35 54	11	2.1	—	1	6.2	283.8	201.1	92
実施例 1-25	Zn Sn	36 54	10	1.6	—	1	5.3	283.8	201.1	88
実施例 1-26	Ni Sn	36 54	10	1.5	—	1	4.2	283.8	201.1	85
実施例 1-27	Mn Sn	36 54	10	1.8	—	1	4.9	283.8	201.1	87
実施例 1-28	In Sn	36 54	10	1.8	—	1	5.6	283.8	201.1	86
実施例 1-29	Ag Sn	36 54	10	1.6	—	1	5.5	283.8	201.1	88

【0075】

【表 1-7】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	反応相の 結晶粒径 (nm)	平均粒径 (μm)	半値幅 (°)	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 1-30	Ni Sn Zn	36 50 4	10	1.7	—	1	5.8	283.8	201.1	92
実施例 1-31	Cu Sn Ag	36 50 4	10	1.9	—	1	6.5	283.8	201.1	93
実施例 1-32	Co Sn In	36 50 4	10	2.1	—	1	7.8	283.8	201.1	94
実施例 1-33	Fe Sn Ag	36 50 4	10	2.3	—	1	6.6	283.8	201.1	93
実施例 1-34	Mn Sn Zn	36 50 4	10	2.4	—	1	7.0	283.8	201.1	90
実施例 1-35	Fe Sn In	36 50 4	10	2.8	—	1	6.8	283.8	201.1	91
実施例 1-36	Co Ge In	40 40 10	10	2.1	—	1	5.8	283.7	—	81
実施例 1-37	Cu Ge In	50 30 10	10	2.4	—	1	6.1	283.7	—	84
実施例 1-38	Cu Si In	40 20 20	20	3.1	—	1	6.6	283.7	—	82
実施例 1-39	Cu Si In	50 20 10	20	2.8	—	1	7.2	283.7	—	81
実施例 1-40	Co Sn In Ti	24 47 5 4	20	2.2	—	1	9.5	283.8	201.1	91
実施例 1-41	Co Sn In Hf	24 47 5 4	20	2.2	—	1	9.2	283.8	201.1	93
実施例 1-42	Co Sn In Hf	24 47 5 4	20	2.2	—	1	9.1	283.8	201.1	92

【0076】

【表 1-8】

	組成			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	反応相の 結晶粒径 (nm)	メソアン径 ( $\mu\text{m}$ )	半値幅 ( $^{\circ}$ )	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
比較例 1-8	Cu Sn	40 60	0	1.2	20	1	2.1	—	—	51
比較例 1-9	Fe Sn	40 60	0	1.3	25	1	1.9	—	—	53
比較例 1-10	Co Sn	40 60	0	1.5	20	1	2.1	—	—	61
比較例 1-11	Zn Sn	40 60	0	1.1	20	1	2.4	—	—	50
比較例 1-12	Ni Sn	40 60	0	1.2	30	1	2.2	—	—	51
比較例 1-13	Mn Sn	40 60	0	0.9	19	1	2.3	—	—	52
比較例 1-14	In Sn	40 60	0	0.5	21	1	2.3	—	—	53
比較例 1-15	Ag Sn	40 60	0	0.7	0.1	1	2.2	—	—	55

## 【0077】

実施例 1-1～1-42 および比較例 1-1～1-8 の負極材料について、X線回折分析により X線回折パターンを測定し、反応相に対応するピークの半値幅を調べた。X線回折装置にはリガク社製 RAD-ICC を用いた。測定では、特定 X線として Cu K $\alpha$  線を用い、挿引速度は  $1^\circ/\text{min}$  とした。得られた結果を表 1-1 ないし表 1-8 に示す。

## 【0078】

更に、実施例 1-22～1-42 および比較例 1-8～1-15 の負極材料については、XPS を行った。その結果、実施例 1-22～1-42 では図 3 に示したようなピーク P1 が得られ、比較例 1-8～1-15 では図 4 に示したようなピーク P2 が得られた。また、得られたピーク P1, P2 を解析したところ、実施例 1-22～1-42 では、図 3 に示したように表面汚染炭素のピーク P3 と、ピーク P3 よりも低エネルギー側に負極材料組成中における C1s のピーク P4 が得られた。これに対して、比較例 1-8～1-15 では、図 4 に示したように表面汚染炭素のピーク P3 しか得られなかった。表 1-6 ないし表 1-8 に、XPS により得られた負極材料組成中における C1s のピークのエネルギー値、および、Sn 3d $_{5/2}$  のピークと C1s のピークとのエネルギー差を示す。

## 【0079】

また、実施例 1-1～1-42 および比較例 1-1～1-15 の負極材料を用いて図 5 に示したようなコイン型電池を作製して充放電特性を評価し、負極材料のサイクル特性を調べた。このコイン型電池は、本実施例の負極材料を用いた試験極 51 を外装部材 52 に収容すると共に、金属リチウムよりなる対極 53 を外装部材 54 に貼り付け、電解液を含浸させたセパレータ 55 を介して積層したのち、ガスケット 56 を介してかしめたものである。

## 【0080】

試験極 51 は次のようにして作製した。まず、得られた負極材料 46 重量%と、導電剤および負極活物質である黒鉛 46 重量%と、導電剤であるアセチレンブラック 2 重量%と

、結着剤であるポリフッ化エチレンニリデン 6 重量%とを混合し、混合溶媒である N-メチルピロリドンに分散させてスラリーを作製した。次いで、このスラリーを銅箔に塗布し乾燥させたのち、一定圧力で圧縮成型した。これを直径 15.2 mm のペレットに打ち抜いた。対極 53 には直径 15.5 mm に打ち抜いた金属リチウム板を用いた。電解液には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を溶解させたものを用いた。コイン型電池の大きさは、直径約 20 mm、厚み約 1.6 mm とした。

#### 【0081】

充放電は次のようにして行った。なお、ここでいう充電は合金材料へのリチウム挿入反応であり、放電はリチウムを放出する反応を意味する。まず、1 mA の定電流で、電圧が 5 mV に達するまで定電流充電を行ったのち、電流が  $50 \mu\text{A}$  に達するまで定電圧充電を行った。次いで、1 mA の定電流で電圧が 1.2 V に達するまで定電流を行った。サイクル特性は、1 サイクル目に対する 40 サイクル目の容量維持率として評価した。その結果を表 1-1 ないし表 1-8 に示す。

#### 【0082】

表 1-1 ないし表 1-8 に示したように、実施例 1-1 ~ 1-42 によれば、比較例 1-1 ~ 1-15 に比べて、高い容量維持率を得ることができた。すなわち、反応相がリチウム活性元素に加えて炭素を含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

#### 【0083】

(半値幅に関する検討；実施例 2-1 ~ 2-3)

実施例 2-1 ~ 2-3 およびこれらに対する比較例 2-1 として、組成、比表面積およびメジアン径を表 2-1 に示したように変えたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして負極材料を作製した。実施例 2-1 ~ 2-3 および比較例 2-1 の負極材料についても、実施例 1-1 と同様にして反応相に対応するピークの半値幅を求めた。また、実施例 2-1 ~ 2-3 および比較例 2-1 の負極材料を用いて実施例 1-1 と同様にしてコイン型電池を作製し、40 サイクル目の容量維持率をそれぞれ求めた。その結果を実施例 1-1 の結果と共に表 2 に示す。

#### 【0084】

【表 2】

	組成			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	半値幅 ( $^{\circ}$ )	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)				
	種類	割合 (重量%)					
実施例 1-1	Co Sn	39.8 59.7	0.5	2.0	2	5	72
実施例 2-1	Co Sn	39.8 59.7	0.5	2.0	2	10	75
実施例 2-2	Co Sn	34 51	15	10	0.1	25	95
実施例 2-3	Co Sn	34 51	15	60	0.1	計測不能	98
比較例 2-1	Co Sn	39.8 59.7	0.5	2.0	2	0.3	40

#### 【0085】

表2に示したように、反応相に対応するピークの半値幅が $0.5^\circ$ 以上において著しく高い容量維持率が得られた。すなわち、反応相に対応するピークの半値幅は $0.5^\circ$ 以上とすれば好ましいことが分かった。

## 【0086】

(比表面積に関する検討；実施例3-1)

実施例3-1およびこれに対する比較例3-1, 3-2として、組成、比表面積およびメジアン径を表3に示したように変えたことを除き、他は実施例1-1と同様にして負極材料を作製した。実施例3-1および比較例3-1, 3-2の負極材料についても、実施例1-1と同様にして反応相に対応するピークの半値幅を求めた。また、実施例3-1および比較例3-1, 3-2の負極材料を用いて実施例1-1と同様にしてコイン型電池を作製し、40サイクル目の容量維持率を求めた。得られた結果を実施例1-1の結果と共に表3に示す。

## 【0087】

【表3】

	組成			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	半値幅 ( $^{\circ}$ )	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)				
	種類	割合 (重量%)					
実施例 1-1	Co Sn	39.8 59.7	0.5	2.0	2	5	72
実施例 3-1	Co Sn	32 48	20	70	0.1	10	71
比較例 3-1	Co Sn	39.7 59.7	0.6	0.01	0.1	10	44
比較例 3-2	Co Sn	32 48	20	80	0.1	10	51

## 【0088】

表3に示したように、容量維持率は負極材料の比表面積が大きくなると向上し、極大値を示したのち低下する傾向が見られた。すなわち、負極材料の比表面積を $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以下とするようにすれば、サイクル特性をより向上させることができることが分かった。

## 【0089】

(C1sピーク, Sn3d<sub>5/2</sub>ピーク-C1sピークの検討；実施例4-1~4-4)  
実施例4-1~4-4および比較例4-1として、組成、比表面積、反応相の結晶粒径およびメジアン径を表4に示したように変えたことを除き、他は実施例1-22と同様にして負極材料を作製した。なお、表4における反応相の結晶粒径のバー(ー)は、結晶粒径が小さすぎて確認できなかったことを表している。実施例4-1~4-4および比較例4-1の負極材料についても、実施例1-22と同様にして反応相に対応するピークの半値幅を求めた。また、実施例1-22と同様にXPSを行い、それにより得られたピークを解析した。更に、実施例4-1~4-4および比較例4-1の負極材料を用いて実施例1-1と同様にしてコイン型電池を作製し、40サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を比較例1-9, 1-10の結果と共に表4-1または表4-2に示す。

## 【0090】

【表 4-1】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	反応相の 結晶粒径 (nm)	メジアン径 (μm)	半値幅 (°)	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 4-1	Co Sn	36 54	10	2.3	—	1	5.6	284.4	200.5	82
実施例 4-2	Co Sn	36 54	10	2.4	—	1	5.7	284.0	200.9	91
実施例 4-3	Co Sn	36 54	10	2.4	—	1	6.4	283.0	201.9	90
実施例 4-4	Co Sn	36 54	10	2.4	—	1	7.0	282.5	202.4	85
比較例 1-10	Co Sn	40 60	0	1.5	20	1	2.1	—	—	61

【0091】

【表 4-2】

	組成			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	反応相の 結晶粒径 (nm)	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	半値幅 ( $^{\circ}$ )	XPS Cl1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
比較例 1-9	Fe Sn	40 60	0	1.3	25	1	1.9	—	—	53
比較例 4-1	Fe Sn	39 58	3	0.8	50000	20	0.02	284.8	200.1	54

【0092】

表 4-2 に示したように、比較例 4-1 は炭素を含んでいるにもかかわらず、容量維持率が低かった。また、表 4-1 に示したように、Cl s ピークのエネルギー値が 284.5 eV よりも小さい、または、Sn 3d<sub>5/2</sub> ピーク-C 1 s ピークとのエネルギー差が 200.1 eV よりも大きい場合において、著しく高い容量維持率が得られた。すなわち、Cl s ピークのエネルギー値を 284.5 eV よりも小さくする、または、Sn 3d<sub>5/2</sub> ピーク-C 1 s ピークとのエネルギー差を 200.1 eV よりも大きくするようにすれば、サイクル特性を著しく向上させることができることが分かった。

【0093】

(反応相の結晶粒径に関する検討；5-1～5-10)

実施例 5-1～5-10 として、組成、比表面積、反応相の結晶粒径およびメジアン径を表 5-1 または表 5-2 に示したように変えたことを除き、他は実施例 1-22 と同様にして負極材料を作製した。実施例 5-1～5-10 の負極材料についても、実施例 1-1 と同様にして反応相に対応するピークの半値幅を求めた。また、実施例 1-22 と同様に XPS を行った。更に、実施例 5-1～5-10 の負極材料を用いて実施例 1-22 と同様にしてコイン型電池を作製し、40 サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を実施例 1-23 の結果と共に表 5-1 または表 5-2 に示す。



【0094】  
【表5-1】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	反応相の 結晶粒径 (nm)	メジアン径 (μm)	半値幅 (°)	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 5-1	Fe Sn	34 54	12	1.1	15000	2	0.05	283.8	201.1	51
実施例 5-2	Fe Sn	34 54	12	1.3	7000	1	0.02	283.8	201.1	68
実施例 5-3	Fe Sn	34 54	12	1.4	500	1	0.5	283.8	201.1	74
実施例 1-23	Fe Sn	36 54	10	1.4	—	1	6.2	283.8	201.1	89
実施例 5-4	Fe Sn	34 54	12	1.5	50	1	1.4	283.8	201.1	80
実施例 5-5	Fe Sn	34 54	12	2.1	5	1	0.4	283.8	201.1	83

【0095】  
【表5-2】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	反応相の 結晶粒径 (nm)	メジアン径 (μm)	半値幅 (°)	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 5-6	Co Sn In	29 53 6	12	1.1	15000	1	0.04	284.3	201.1	53
実施例 5-7	Co Sn In	29 53 6	12	1.4	7000	1	0.02	284.0	201.1	71
実施例 5-8	Co Sn In	29 53 6	12	1.6	500	1	0.4	284.0	201.1	75
実施例 5-9	Co Sn In	29 53 6	12	1.7	50	1	1.4	284.1	201.1	80
実施例 5-10	Co Sn In	29 53 6	12	2.0	5	1	4.1	284.0	201.1	85

【0096】

表5-1または表5-2に示したように、容量維持率は反応相の平均結晶粒径が小さくなると向上する傾向が見られた。すなわち、反応相の平均結晶粒径は $10\mu\text{m}$ 以下とすれ

ば好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下とすればより好ましく、 $100\text{nm}$ 以下とすれば更に好ましいことが分かった。

## 【0097】

(炭素の割合に関する検討; 実施例 6-1~6-17)

実施例 6-1~6-6として、組成、比表面積およびメジアン径を表 6-1に示したように変えたことを除き、他は実施例 1-1と同様にして負極材料を作製した。また、実施例 6-7~6-17として、組成、比表面積、反応相の結晶粒径およびメジアン径を表 6-2または表 6-3に示したように変えたことを除き、他は実施例 1-22と同様にして負極材料を作製した。なお、表 6-2, 6-3における結晶粒径のバー(ー)は、結晶粒径が小さすぎて確認できなかったことを表している。実施例 6-1~6-17の負極材料についても、実施例 1-1, 1-22と同様にして反応相に対応するピークの半値幅を求めた。また、実施例 6-7~6-17の負極材料については、実施例 1-22と同様に XPSを行い、それにより得られたピークを解析した。更に、実施例 6-1~6-17の負極材料を用いて実施例 1-1, 1-22と同様にしてコイン型電池を作製し、40サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を実施例 1-1, 1-23, 1-32および比較例 1-1, 1-9の結果と共に表 6-1ないし表 6-3に示す。

## 【0098】

【表 6-1】

	組成			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	半値幅 ( $^{\circ}$ )	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)				
	種類	割合 (重量%)					
実施例 1-1	Co Sn	39.8 59.7	0.5	2.0	2	5	72
実施例 6-1	Co Sn	39.2 58.8	2	2.0	2	5	81
実施例 6-2	Co Sn	38 57	5	2.0	2	5	92
実施例 6-3	Co Sn	30 45	25	2.0	2	5	91
実施例 6-4	Co Sn	24 36	40	2.0	2	5	85
実施例 6-5	Co Sn	39.8 59.7	0.5	3.0	2	5	78
実施例 6-6	Co Sn	20 30	50	2.0	2	5	75
比較例 1-1	Co Sn	40 60	0	2.0	2	5	15

## 【0099】

【表 6-2】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	反応相の 結晶粒径 (nm)	メソアノ径 (μm)	半値幅 (°)	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 6-7	Fe Sn	38.5 60	1.5	1.1	25	1	1.9	283.8	201.1	65
実施例 6-8	Fe Sn	37.0 60	3	1.3	6	1	4.6	283.8	201.1	78
実施例 6-9	Fe Sn	31.0 61	8	1.5	—	1	5.4	283.8	201.1	85
実施例 1-23	Fe Sn	36 54	10	1.4	—	1	6.2	283.8	201.1	89
実施例 6-10	Fe Sn	30 45	25	3.1	—	1	8.7	283.8	201.1	88
実施例 6-11	Fe Sn	22 33	45	4.5	—	1	9.5	283.8	201.1	84
実施例 6-12	Fe Sn	18 27	55	5.6	—	1	9.9	283.8	201.1	75
比較例 1-9	Fe Sn	40 60	0	1.3	25	1	1.9	—	—	53

【0100】

【表 6-3】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	反応相の 結晶粒径 (nm)	半値幅 (°)	メジアン径 (μm)	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 6-13	Co Sn In	33 56 6	5	1.6	—	5.1	1	283.8	201.1	85
実施例 1-32	Co Sn In	36 50 4	10	2.1	—	1	7.8	283.8	201.1	94
実施例 6-14	Co Sn In	30 53 6	11	2.4	—	8.0	1	283.8	201.1	94
実施例 6-15	Co Sn In	28 47 5	20	3.0	—	9.5	1	283.8	201.1	94
実施例 6-16	Co Sn In	20 36 4	40	4.2	—	10.3	1	283.8	201.1	92
実施例 6-17	Co Sn In	14 28 3	55	5.4	—	11.4	1	283.8	201.1	73

## 【0101】

表 6-1 ないし表 6-3 に示したように、容量維持率は炭素の割合が多くなると向上し、極大値を示したのち低下する傾向が見られた。すなわち、負極材料における炭素の割合は、2 重量%以上とすれば好ましく、5 重量%以上とすればより好ましいことが分かった。また、50 重量%以下とすれば好ましく、40 重量%以下とすればより好ましく、25 重量%以下とすれば更に好ましいことも分かった。

## 【0102】

(メジアン径に関する検討；実施例 7-1～7-11)

実施例 7-1～7-5 として、組成、比表面積およびメジアン径を表 7-1 に示したように変えたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして負極材料を作製した。また、実施例 7-6～7-11 として、組成、比表面積、反応相の結晶粒径およびメジアン径を表 7-2 または表 7-3 に示したように変えたことを除き、他は実施例 1-22 と同様にして負極材料を作製した。なお、表 7-2，7-3 における結晶粒径のバー(—)は、結晶粒径が小さすぎて確認できなかったことを表している。実施例 7-1～7-11 の負極材料についても、実施例 1-1，1-22 と同様にして反応相に対応するピークの半値幅を求めた。また、実施例 7-6～7-11 の負極材料については、実施例 1-22 と同様に XPS を行った。更に、実施例 7-1～7-11 の負極材料を用いて実施例 1-1 と同様にしてコイン型電池を作製し、40 サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を実施例 1-23，1-32 の結果と共に表 7-1 ないし表 7-3 に示す。

## 【0103】

【表 7-1】

	組成			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	半値幅 ( $^{\circ}$ )	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)				
	種類	割合 (重量%)					
実施例 7-1	Co Sn	36 54	10	4.2	0.05	10	71
実施例 7-2	Co Sn	36 54	10	4.2	0.1	8	86
実施例 7-3	Co Sn	36 54	10	3.6	5	5	87
実施例 7-4	Co Sn	36 54	10	2.5	20	5	82
実施例 7-5	Co Sn	36 54	10	2.0	30	5	73

【0104】

【表 7-2】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	反応相の 結晶粒径 (nm)	メジアン径 (μm)	半値幅 (°)	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 1-23	Fe Sn	36 54	10	1.4	—	1	6.2	283.8	201.1	89
実施例 7-6	Fe Sn	36 54	10	1.1	—	20	6.2	283.8	201.1	82
実施例 7-7	Fe Sn	36 54	10	1.3	—	45	6.2	283.8	201.1	79
実施例 7-8	Fe Sn	36 54	10	1.3	—	60	6.2	283.8	201.1	70

【0105】

【表 7-3】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	反応相の 結晶粒径 (nm)	メジアン径 (μm)	半値幅 (°)	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 1-32	Co	36	10	2.1	—	1	7.8	283.8	201.1	94
	Sn	50								
	In	4								
実施例 7-9	Co	30	11	1.1	—	20	6.2	283.8	201.1	81
	Sn	53								
	In	6								
実施例 7-10	Co	30	11	1.3	—	45	6.2	283.8	201.1	79
	Sn	53								
	In	6								
実施例 7-11	Co	30	11	1.3	—	60	6.2	283.8	201.1	69
	Sn	53								
	In	6								

## 【0106】

表 7-1 ないし表 7-3 に示したように、容量維持率はメジアン径が大きくなると向上し、極大値を示したのち低下する傾向が見られた。すなわち、負極材料のメジアン径は  $50\mu\text{m}$  以下であれば好ましく、 $30\mu\text{m}$  以下であればより好ましく、 $20\mu\text{m}$  以下であれば更に好ましく、 $5\mu\text{m}$  以下であれば最も好ましいことが分かった。

## 【0107】

(製造方法に関する検討；実施例 8-1～8-6)

実施例 8-1, 8-2 として、炭素以外の他の構成元素の原料として他の構成元素の各粉末、炭素の原料としてグラファイトの粉末をそれぞれ用い、アトマイズ法により、比表面積およびメジアン径を表 8-1 に示した値の実施の形態において説明した負極材料を作製した。その際、炭素以外の構成元素の種類およびその割合と負極材料中の炭素の割合とを、実施例 8-1, 8-2 で表 8-1 に示したように変化させた。また、実施例 8-1, 8-2 に対する比較例 8-1, 8-2 として、組成、比表面積およびメジアン径を表 8-1 に示したように変えたことを除き、他は実施例 8-1, 8-2 と同様にして負極材料を作製した。更に、実施例 8-3, 8-4 として、炭素以外の他の構成元素の原料として他の構成元素の各粉末、炭素の原料としてグラファイトの粉末をそれぞれ用いると共に組成、比表面積およびメジアン径を表 8-2 に示したように変えたことを除き、他は実施例 1-22 と同様にして負極材料を作製した。なお、表 8-2 における結晶粒径のバー (—) は、結晶粒径が小さすぎて確認できなかったことを表している。加えて、実施例 8-3, 8-4 に対する比較例 8-3, 8-4 として、組成、比表面積およびメジアン径を表 8-2 に示したように変えたことを除き、他は実施例 8-3, 8-4 と同様にして負極材料を作製した。更にまた、実施例 8-5, 8-6 として、炭素以外の他の構成元素の原料として他の構成元素を合金化した合金粉末を、炭素の原料としてグラファイトの粉末をそれぞれ用い、アトマイズ法により、比表面積、反応相の結晶粒径およびメジアン径を表 8-3 に示した値の実施の形態において説明した負極材料を作製した。その際、炭素以外の構成元素の種類およびその割合と負極材料中の炭素の割合とを、実施例 8-5, 8-6 で表 8-3 に示したように変化させた。

## 【0108】

実施例 8-1～8-6 の負極材料についても、実施例 1-1 と同様にして反応相に対応するピークの半値幅を求めた。また、実施例 8-3～8-6 の負極材料については、実施

例 1-22 と同様に XPS を行い、それにより得られたピークを解析した。更に、実施例 8-1 ~ 8-6 の負極材料を用いて実施例 1-1, 1-22 と同様にしてコイン型電池を作製し、40 サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を表 8-1 ないし表 8-3 に示す。

【0109】

【表 8-1】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	メジアン径 (μm)	半値幅 (°)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)				
	種類	割合 (重量%)					
実施例 8-1	Fe	28.8	10	2.0	2	5	81
	Sn	61.2					
実施例 8-2	Co	36	10	2.0	2	5	81
	Sn	54					
比較例 8-1	Fe	32	0	2.0	2	5	21
	Sn	68					
比較例 8-2	Co	40	0	2.0	2	5	18
	Sn	60					

【0110】

【表 8-2】

	組成			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	反応相の 結晶粒径 (nm)	半値幅 ( $^{\circ}$ )	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 8-3	Cu	36	10	1.8	—	4.8	1	283.8	201.1	83
	Sn	54								
実施例 8-4	Fe	36	10	1.7	—	4.7	1	283.8	201.1	82
	Sn	54								
比較例 8-3	Cu	40	0	0.8	50	1.5	1	—	—	40
	Sn	60								
比較例 8-4	Fe	40	0	0.7	56	1.3	1	—	—	40
	Sn	60								

【0111】

【表 8-3】

	組成			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	反応相の 結晶粒径 (nm)	半値幅 (°)	メジアン径 (μm)	XPS C1s ピーク (eV)	XPS Sn-C ピーク差 (eV)	容量 維持率 (%)
	C 以外の構成元素		C の 割合 (重量%)							
	種類	割合 (重量%)								
実施例 8-5	Co Sn In	33 56 6	5	1.1	15000	0.06	20	283.8	201.1	72
実施例 8-6	Co Sn In	30 53 6	11	1.1	15000	0.07	20	283.8	201.1	77

## 【0112】

表 8-1 ないし表 8-3 に示したように、実施例 8-1～8-6 によれば、対応する比較例 8-1～8-4 に比べて高い容量維持率を得ることができた。すなわち、炭素以外の他の構成元素の原料として、他の構成元素の各粉末を用いるようにしても、または、アトマイズにより原料を合金化するようにしても、リチウム活性元素に加えて炭素を含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

## 【0113】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態では、円筒型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明の電池の形状は特に限定されることなく、例えば、角型、コイン型、ボタン型等とすることができる。また、大きさも任意であり、例えば電気自動車用大型電池にも適用することができる。更に、上記実施の形態および実施例では、二次電池について説明したが、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0114】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る負極材料を作製する際に用いるメカニカルアロイング装置の一構成例を表す斜視図である。

【図 2】本発明の一実施の形態に係る負極材料を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

【図 3】本発明の実施例 1-22～1-42 の負極材料に係る XPS により得られたピークを表すものである。

【図 4】比較例 1-8～1-15 の負極材料に係る XPS により得られたピークを表すものである。

【図 5】本発明の実施例において作製したコイン型電池の構成を表す断面図である。

## 【符号の説明】

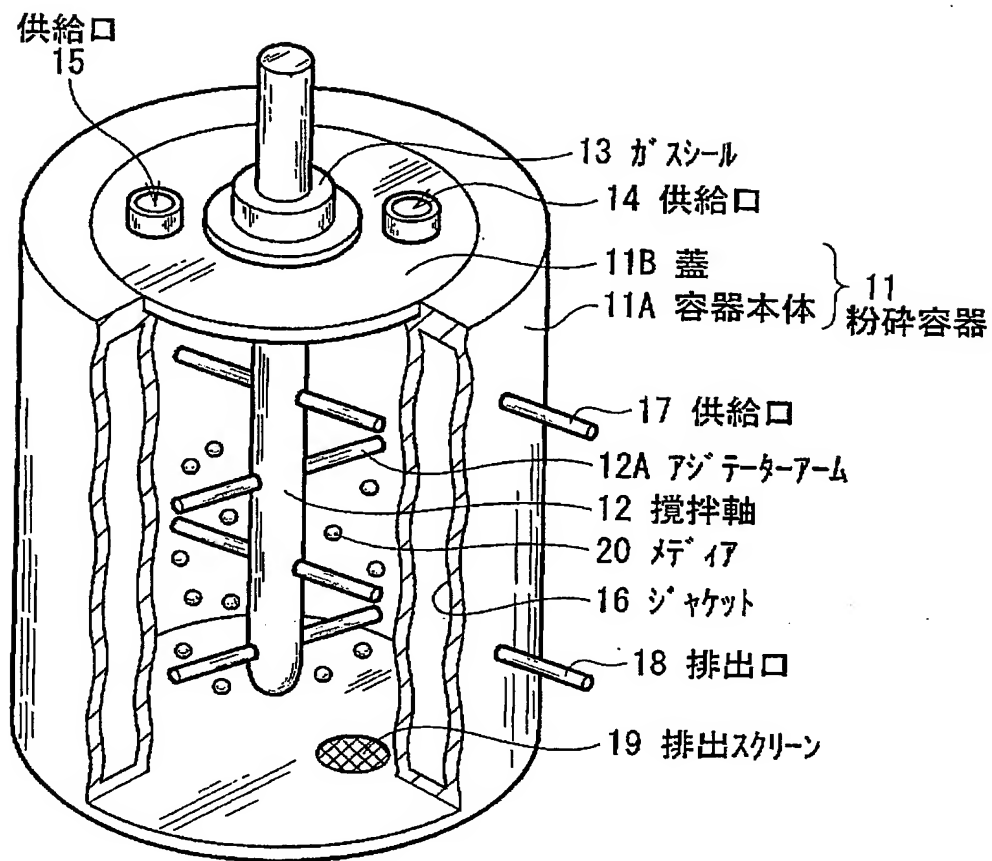
## 【0115】

11…粉碎タンク、11A…収容部、11B…蓋、12…攪拌軸、12A…アジテーターアーム、13…ガスシール、14、15…供給口、16…ジャケット、17…供給管、18…排出管、19…排出スクリーン、20…粉碎球、31…電池缶、32、33…絶縁板、34…電池蓋、35…安全弁機構、35A…ディスク板、36…熱感抵抗素子、37…ガasket、40…巻回電極体、41…正極、42…負極、43…セパレータ、44…センターピン、45…正極リード、46…負極リード、51…試験極、52、54…外装

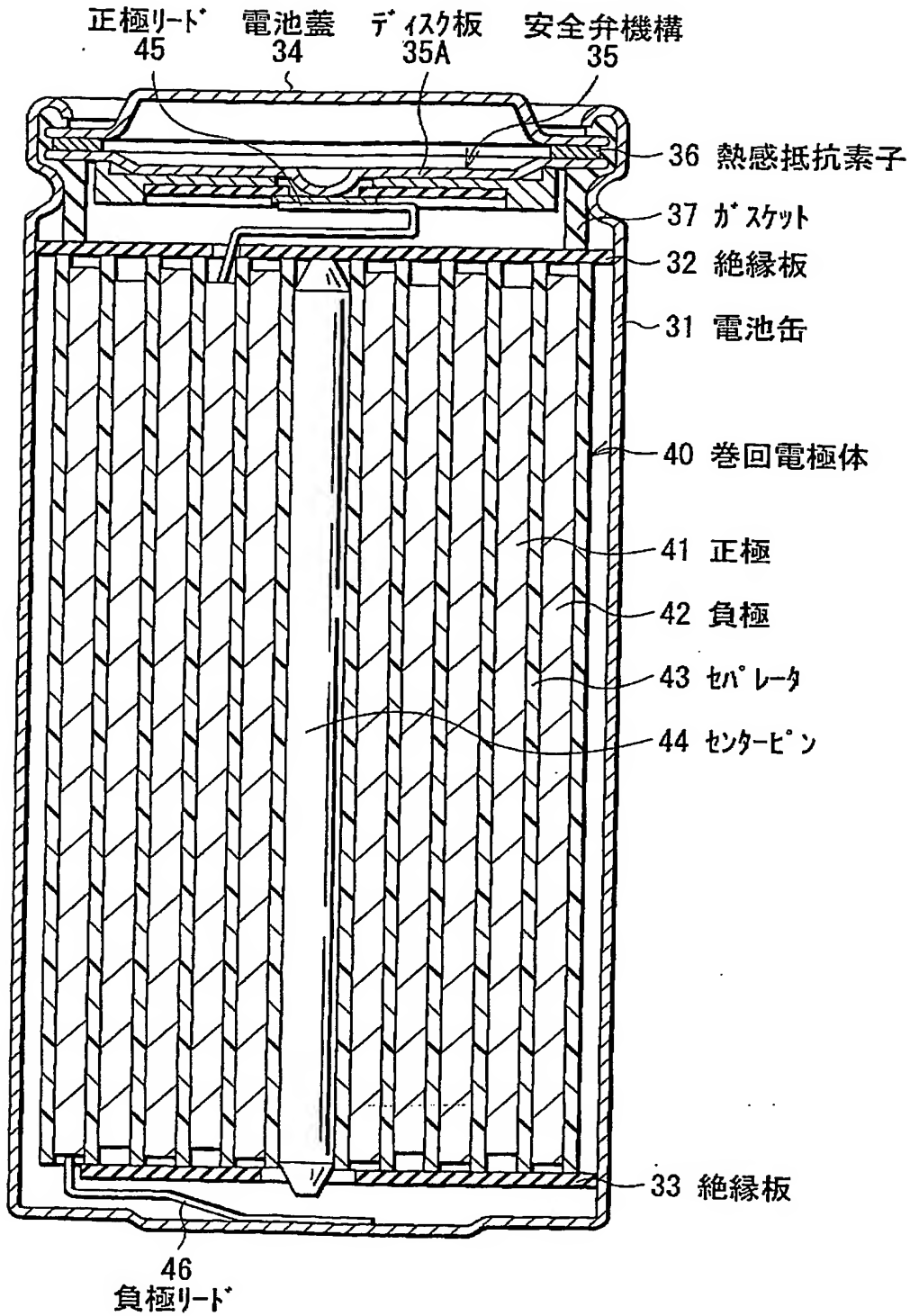


部材、53…対極、55…セパレータ、56…ガスケット。

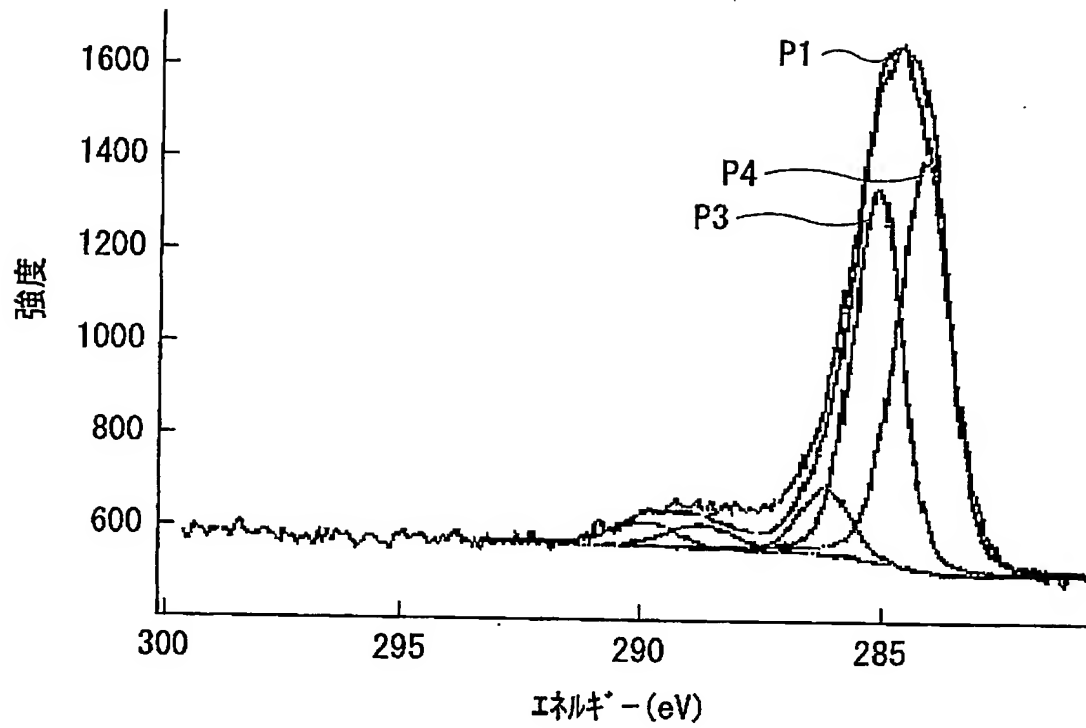
【書類名】 図面  
【図 1】



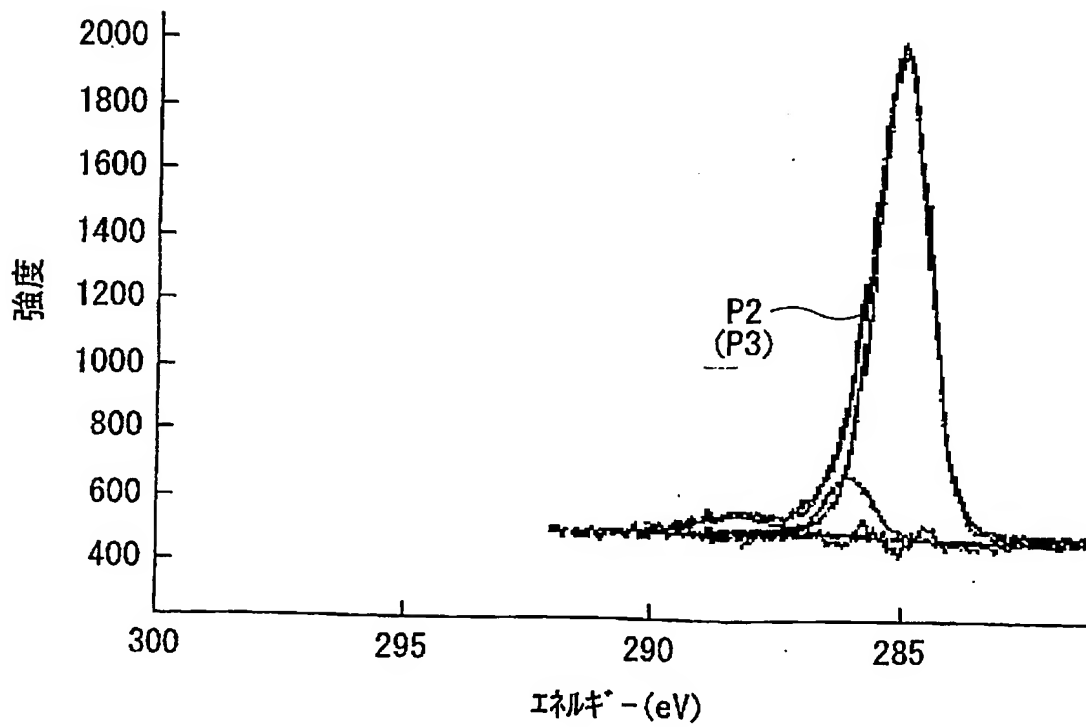
【図 2】



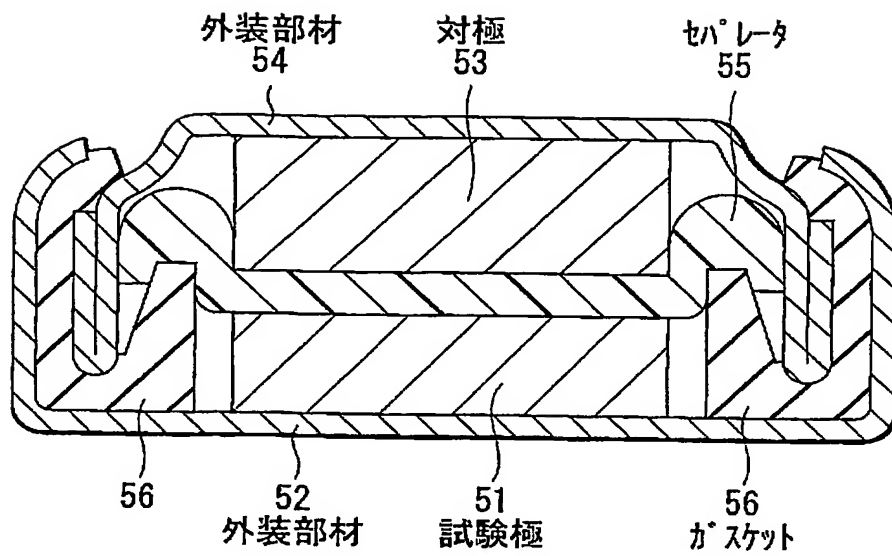
【図 3】



【図 4】



【図 5】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 高容量を得ることができると共にサイクル特性を向上させることができる負極材料およびその製造方法、並びに電池を提供する。

【解決手段】 負極材料は、例えばメカニカルアロイングにより合成され、Liと金属間化合物を生成可能な11族から15族までの元素からなる群のうちの少なくとも1種とCとを含む反応相を有している。この反応相はX線回折による回折ピークの半値幅が $0.5^\circ$ 以上であることが好ましい。また、負極材料の比表面積は $0.05 \sim 70 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。更に、XPSにより $284.5 \text{ eV}$ よりも低い領域にCのピークが得られることが好ましく、金属元素としてSnを含む場合にはSnの $3d_{5/2}$ 軌道のピークとCの $1s$ 軌道のピークとのエネルギー差が $200.1 \text{ eV}$ よりも大きいことが好ましい。これにより充放電に伴うリチウム活性元素の凝集または結晶化が抑制される。

【選択図】 図1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-403656
受付番号	50301988888
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 12 月 5 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

## 【代理人】

【識別番号】	100098785
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビル 2 階 翼国際特許事務所
【氏名又は名称】	藤島 洋一郎

2003-403656

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名	ソニー株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**